#### (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



# 

(43) Date de la publication internationale 31 octobre 2002 (31.10.2002)

PCT

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants

(10) Numéro de publication internationale WO 02/086202 A1

(pour

DERYCKE, Vincent [FR/US]; 13 Gates Avenue,

OSSINING, NY 10562 (US). SOUKIASSIAN, Patrick

[FR/FR]; 18 rue Alexandre Dumas, F-78470 SAINT

(74) Mandataire: LEHU, Jean; c/o BREVATOME, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,

CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

US

seulement)

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>:
C30B 29/36, 33/00, H01L 21/02

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/01323

(22) Date de dépôt international : 17 avril 2002 (17.04.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

is (81) États désignés (national) : CA, JP, US.

REMY LES CHEVREUSE (FR).

(30) Données relatives à la priorité : 01/05317 19 avril 2001 (19.04.2001) FR

S) : COM-

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): COM-MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31/33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).

Publiée:

SE, TR).

avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR TREATING THE SURFACE OF A SEMICONDUCTOR MATERIAL

(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT DE LA SURFACE D'UN MATERIAU SEMICONDUCTEUR

(57) Abstract: The invention concerns a method for treating the surface of a semiconductor material, using in particular hydrogen, and the resulting surface. The invention is characterised in that it consists for example in using hydrogen, in preparing the surface (S) so that it has, on the atomic scale, controlled organisation, and in hydrogenation of said prepared surface, the preparation and hydrogenation of the surface combining to obtain a predefined electric state of the surface. The invention is applicable, in particular in microelectronics, in metallization or passivation of a semiconductor surface.

VO 02/086202 A1

# WO 02/086202 A1

avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

### PROCEDE DE TRAITEMENT DE LA SURFACE D'UN MATERIAU SEMICONDUCTEUR

5

### DESCRIPTION

#### DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé de traitement de la surface d'un matériau semiconducteur, utilisant notamment l'hydrogène.

Selon le traitement, l'invention permet en particulier de métalliser ou de passiver cette surface du matériau semiconducteur.

L'invention s'applique notamment en microélectronique.

### 15 ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

En ce qui concerne la métallisation de la surface d'un matériau semiconducteur, utilisant l'hydrogène, on se reportera aux documents suivants :

- [1] F. Maier et al., Phys. Rev. Lett. 85, 3472 (2000)
- 20 [2] T. -C. Shen et al., Science, 268, 1590 (1995)
  - [3] Hitosugi et al., Applied Surface Science, 130-132 (1998) 340-345
  - [4] P. Doumergue et al., Physical Review B, 59, 22 (1995).
- Le document [1] concerne l'étude du mécanisme qui permet à un diamant de présenter une conductivité de surface après hydrogénation. Il est montré que l'hydrogène est nécessaire mais pas suffisant pour établir cette conductivité et que cette

15

20

25

30

dernière est rendue possible par la présence d'eau dans l'air. Cette modification du diamant ne reste pas localisée en surface mais s'étend en profondeur, ce qui la rend proche d'un dopage.

5 La technique connue par le document [1] présente des inconvénients.

En effet, le dopage obtenu ne permet pas de retrouver l'un des avantages de l'utilisation de l'hydrogène, à savoir l'obtention d'une surface métallisée la plus fine possible et d'une interface abrupte permettant le meilleur contact possible, ce qui est important en électronique.

De plus, la conductivité obtenue par le mécanisme mis en évidence dans ce document [1] n'est possible qu'avec le diamant hydrogéné et pas avec les autres semiconducteurs.

Le document [2] montre qu'en enlevant sélectivement des groupes d'atomes d'hydrogène d'une surface de Si(100) hydrogénée au moyen d'un STM ou microscope à effet tunnel (en anglais « scanning tunneling microscope »), il est possible de métalliser localement cette surface.

La technique connue par le document [2] présente des inconvénients : en fait, la métallisation de la surface nécessite l'adsorption ultérieure d'un métal et reste localisée.

Selon les documents [3] et [4], l'arrachage sélectif de l'un des deux atomes d'hydrogène terminant des dimères de silicium permet d'obtenir une ligne métallisée.

. .

La technique connue par ces documents [3] et [4] présente des inconvénients.

En effet, elle nécessite l'utilisation d'un STM pour l'arrachage des atomes d'hydrogène les uns après les autres, seule une ligne métallisée étant obtenue à chaque opération.

De plus, cette technique est longue et coûteuse à mettre en œuvre, ce qui rend son application industrielle difficile.

- 10 En ce qui concerne la passivation de la surface d'un matériau semiconducteur, utilisant l'hydrogène, on se reportera aux documents suivants :
  - [5] M. Oura et al., Surf. Sci. Rep. 35, 1(1999)
  - [6] P. Kratzer et al., Phys. Rev. Lett. 81, 25 (1998).
- Le document [5] divulgue des techniques qui consistent soit à passiver une surface de silicium en l'exposant à de l'hydrogène atomique soit à graver chimiquement le silicium par des solutions d'acide fluorhydrique.
- 20 Les techniques connues par le document [5] présentent des inconvénients :
  - il est nécessaire de dissocier l'hydrogène moléculaire pour obtenir de l'hydrogène atomique,
- 25 cette réaction ne peut être faite à température ambiante, et
  - la gravure chimique entraîne une détérioration de la surface du matériau à l'échelle atomique (élimination de Si).

Le document [6] divulgue la passivation d'une surface de Si(100)2x1 par adsorption dissociative d'hydrogène moléculaire.

La technique connue par le document [6] 5 présente des inconvénients.

En effet, le mécanisme mis en jeu lors de cette dissociation nécessite la présence d'imperfections de surface. La passivation est donc très localisée car les parties du matériau ne présentant pas ces imperfections ne réagissent pas à température ambiante.

### EXPOSÉ DE L'INVENTION

15

30

La présente invention a pour but de remédier aux inconvénients précédents en proposant un procédé plus simple que les techniques connues, mentionnées plus haut, en vue de mettre la surface d'un matériau semiconducteur dans un état électrique donné.

L'invention concerne en particulier :

- un procédé de métallisation de la surface
   20 d'un matériau semiconducteur, qui ne présente pas les inconvénients des techniques divulguées par les documents [1] à [4], et
- un procédé de passivation de la surface d'un matériau semiconducteur qui ne présente pas les inconvénients des techniques divulguées par les documents [5] et [6].

De façon précise, la présente invention a pour objet un procédé de traitement de la surface d'un matériau semiconducteur, en vue de mettre cette surface dans un état électrique prédéfini, le matériau

30

semiconducteur étant de préférence monocristallin, ce procédé étant caractérisé en ce que :

- on prépare la surface du matériau semiconducteur pour que cette surface présente, à l'échelle atomique, une organisation contrôlée, et
- on combine la surface ainsi préparée à une matière choisie parmi l'hydrogène, des molécules contenant de l'hydrogène, des métaux, des molécules organiques et des molécules inorganiques,
- 10 la préparation et la combinaison de la surface à la matière coopérant pour obtenir l'état électrique prédéfini de la surface.

Selon un premier mode de mise en œuvre particulier du procédé objet de l'invention, dans lequel la matière est l'hydrogène, l'état électrique prédéfini est un état conducteur et le procédé permet la métallisation de la surface du matériau semiconducteur,

- on prépare cette surface de façon que 20 cette surface possède des liaisons pendantes (en anglais « dangling bonds »), capables d'adsorber des atomes d'hydrogène, et
  - on hydrogène la surface ainsi préparée, de manière à métalliser cette surface.
- Dans le cas de ce premier mode de mise en œuvre particulier,
  - pour hydrogéner la surface ainsi préparée, on peut exposer directement cette surface à de l'hydrogène à l'état atomique, jusqu'à saturation (de cette surface par cet hydrogène atomique) ou utiliser une technique chimique d'hydrogénation ex

situ, c'est-à-dire dans un dispositif différent de celui où l'on a préparé la surface,

- le matériau semiconducteur est par exemple le carbure de silicium,
- de préférence, le carbure de silicium a une structure cubique et la surface du carbure de silicium est préparée de façon à présenter, à l'échelle atomique, une organisation contrôlée de symétrie 3x2, puis cette surface est exposée à l'hydrogène atomique jusqu'à saturation,
  - de préférence, le carbure de silicium est maintenu à une température comprise dans l'intervalle allant de la température ambiante à 900°C, en particulier 300°C, lors de l'hydrogénation de la surface du carbure de silicium, et
  - l'hydrogène peut être l'hydrogène au sens strict, c'est-à-dire l'isotope <sup>1</sup>H, ou le deutérium, c'est-à-dire l'isotope <sup>2</sup>H, ou un mélange de ceux-ci, en particulier l'hydrogène naturel.
- Selon un deuxième mode de mise en œuvre particulier du procédé objet de l'invention, dans lequel la matière est l'hydrogène, l'état électrique prédéfini est un état isolant, le matériau semiconducteur est le carbure de silicium cubique et le procédé permet la passivation de la surface du carbure de silicium cubique,
  - on prépare cette surface de façon que cette surface présente, à l'échelle atomique, une organisation contrôlée de symétrie c(4x2), et

- on traite la surface ainsi préparée pour obtenir une surface 2x1 ordonnée à l'échelle atomique et saturée d'hydrogène.

Dans ce cas, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, pour obtenir la surface 2x1 ordonnée à l'échelle atomique et saturée d'hydrogène, on expose la surface présentant, à l'échelle atomique, l'organisation contrôlée de symétrie c(4x2), à de l'hydrogène moléculaire, jusqu'à saturation, tout en maintenant le carbure de silicium à la température ambiante (approximativement égale à 20°C).

A titre d'exemple, la pression de l'hydrogène moléculaire est approximativement égale à  $10^{-8}\ hPa$ .

- Selon un troisième mode de mise en œuvre particulier du procédé objet de l'invention, dans lequel l'état électrique prédéfini est un état semiconducteur et le matériau semiconducteur est un substrat monocristallin de carbure de silicium terminé par un plan atomique de carbone de configuration sp, constituant la surface du matériau, on transforme ce plan en un plan atomique de carbone de configuration sp³, de type diamant, tout en exposant la surface à la matière, afin de favoriser cette transformation.
- La présente invention concerne aussi la surface du matériau semiconducteur obtenue par le procédé objet de l'invention.

### BRÈVE DESCRIPTION DU DESSIN

La présente invention sera mieux comprise à 30 la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés ci-après, à titre purement indicatif et

nullement limitatif, en faisant référence à la figure unique annexée qui illustre schématiquement un procédé conforme à l'invention.

# EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

objet de l'invention, permettant de « métalliser », c'est-à-dire de rendre électriquement conductrices, des surfaces semiconductrices (ou plus exactement des surfaces de matériaux semiconducteurs) qui ont la particularité d'avoir des liaisons pendantes, capables d'accueillir des atomes d'hydrogène.

Dans cet exemple, on traite la surface d'un substrat de carbure de silicium (SiC) monocristallin de structure cubique.

15 L'exemple considéré permet de remédier aux inconvénients de l'art antérieur en métallisant la totalité de la surface du SiC, par exposition directe à de l'hydrogène (naturel) atomique jusqu'à saturation, et cela sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à un appareillage compliqué.

Il convient de noter que ce comportement de l'hydrogène (action de métallisation) est à l'opposé de son rôle habituel qui est de passiver les surfaces semiconductrices.

La métallisation se produit uniquement en surface, les couches sous-jacentes du matériau ainsi traité restant semiconductrices, ce qui est particulièrement intéressant en microélectronique où l'on recherche une interface abrupte entre les éléments conducteurs et semiconducteurs d'un circuit et le

10

contact le plus fin possible entre les différents éléments du circuit.

Dans l'exemple considéré, pour métalliser la surface du SiC cubique en utilisant de l'hydrogène, cette surface est préparée afin de présenter, à l'échelle atomique, une organisation contrôlée de symétrie 3x2. Cette surface est ensuite exposée à de l'hydrogène atomique jusqu'à saturation. Lors de l'exposition à l'hydrogène, le SiC est maintenu à une température de 300°C.

Plus précisément, pour obtenir la métallisation de la surface du SiC cubique en utilisant de l'hydrogène, on suit la procédure mentionnée ciaprès, à propos de laquelle on pourra aussi se référer à WO 98/27578 (« Fils atomiques de grande longueur et de grande stabilité, procédé de fabrication de ces fils, application en nanoélectronique ») ainsi qu'à Semond et al., Phys. Rev. Lett. 77, 2013 (1996).

Le SiC cubique est placé dans une enceinte 20 de traitement, dans laquelle règne une pression inférieure à  $5 \times 10^{-10}$  hPa, et chauffé par passage d'un courant électrique directement dans ce substrat de SiC. Ce dernier est chauffé pendant plusieurs heures à 650°C puis porté plusieurs fois à 1100°C pendant une minute.

A l'aide d'une source de silicium chauffée à 1300°C, on dépose plusieurs monocouches de silicium sur la surface (100) du SiC cubique.

A l'aide de recuits thermiques, on évapore, de façon contrôlée, une partie du silicium déposé 30 jusqu'à ce que la surface présente une organisation à l'échelle atomique (reconstruction) de symétrie 3x2.

20

25

30

Cette symétrie de la surface peut être contrôlée par diffraction d'électrons.

On expose ensuite cette surface à de l'hydrogène atomique. Pour produire cet hydrogène atomique, on utilise de l'hydrogène moléculaire ultra pur que l'on décompose grâce à un filament de tungstène incandescent placé à 2 cm du SiC. Au cours de cette exposition, la surface est maintenue à une température égale à 300°C.

La surface doit être exposée jusqu'à saturation. Cette saturation peut être contrôlée par un STM, c'est-à-dire un microscope à effet tunnel (en anglais « scanning turneling microscope »), ou par la technique de photoémission de bande de valence.

15 Le STM montre une surface saturée bien ordonnée et de symétrie 3x2.

La photoémission de bande de valence révèle le caractère métallique de la surface saturée : les spectres de photoémission de la surface 3x2 saturée d'hydrogène atomique présentent une densité d'états non nulle au niveau de Fermi (marche de Fermi).

Ce procédé conforme à l'invention, dont on vient de donner un exemple, n'est pas limité à SiC. Il s'applique aux autres semiconducteurs élémentaires et semiconducteurs composés ayant la particularité d'avoir des liaisons pendantes, capables d'accueillir des atomes d'hydrogène.

De plus, au lieu de l'hydrogène naturel, à l'état atomique, on peut utiliser l'isotope <sup>1</sup>H seul (à l'état atomique) ou l'isotope <sup>2</sup>H seul (à l'état

atomique) ou tout mélange des isotopes  $^{1}$ H et  $^{2}$ H (à  $^{1}$ état atomique).

En outre, d'autres techniques d'hydrogénation sont possibles.

- En particulier, pour obtenir la métallisation de la surface de SiC par l'hydrogène, on peut utiliser une technique chimique ex situ (par exemple une technique d'hydrogénation humide voir le document [2]).
- En fait, toute méthode permettant d'obtenir une surface 3x2 ordonnée à l'échelle atomique et saturée d'hydrogène conduit à la métallisation de la surface.
- Il convient de noter que les surfaces

  15 conductrices ainsi obtenues présentent des

  améliorations techniques par rapport à l'art antérieur

  (contact fin, interface abrupte).

On décrit maintenant un deuxième exemple du procédé objet de l'invention, permettant de passiver une surface semiconductrice  $\beta SiC(100)c(4x2)$  en exposant cette surface à de l'hydrogène moléculaire à température ambiante.

L'invention permet de remédier aux inconvénients des procédés de l'art antérieur et de simplifier ces procédés, en soumettant la surface de β-SiC(100)c(4x2) directement (une étape de dissociation n'est plus nécessaire) à de très faibles pressions (10<sup>-8</sup> hPa) d'hydrogène moléculaire, tout en restant à la température ambiante.

30

La passivation qui en résulte s'accompagne d'une transition de la structure de la surface, à savoir la transition  $(c(4x2) \rightarrow 2x1)$ .

Le SiC obtenu présente alors une surface 5 passivée sans imperfections, chaque dimère formé étant à la même hauteur.

Plus précisément, pour passiver la surface du SiC cubique en utilisant de l'hydrogène, cette surface est préparée afin de présenter, à l'échelle atomique, une organisation contrôlée de symétrie c(4x2). Cette surface est ensuite exposée à de l'hydrogène moléculaire jusqu'à saturation. Lors de l'exposition à l'hydrogène moléculaire, le SiC est maintenu à température ambiante.

Dans l'exemple considéré, pour obtenir la passivation de la surface d'un substrat de SiC cubique en utilisant de l'hydrogène, on procède comme on l'indique ci-après (et, à ce propos, on pourra aussi se reporter à P. Soukiassian et al., Phys. Rev. Lett. 78, 907 (1977).

Le substrat SiC cubique est placé dans une enceinte de traitement, dans laquelle règne une pression inférieure à  $5 \times 10^{-10}$  hPa, et chauffé par passage d'un courant électrique directement dans ce substrat de SiC. Ce dernier est chauffé pendant plusieurs heures à 650°C puis porté plusieurs fois à 1100°C pendant une minute.

A l'aide d'une source de silicium chauffée à 1300°C, on dépose plusieurs monocouches de silicium sur la surface (100) du SiC cubique.

10

20

A l'aide de recuits thermiques à 1000°C, on évapore, de façon contrôlée, une partie du silicium déposé jusqu'à ce que la surface présente une organisation à l'échelle atomique (reconstruction) de symétrie 3x2. Cette symétrie de la surface peut être contrôlée par diffraction d'électrons.

Au moyen de recuits thermiques à 1100°C, on transforme la surface de symétrie 3x2 jusqu'à ce qu'elle présente une organisation à l'échelle atomique (reconstruction) de symétrie c(4x2).

On expose ensuite cette surface à l'hydrogène moléculaire ultra pur à basse pression  $(10^{-8}\ hPa)$ .

Au cours de cette exposition, la surface 15 est maintenue à température ambiante.

La surface de SiC est exposée jusqu'à saturation (supérieure à 50L).

Cette saturation peut être contrôlée par un STM ou par une technique de photoémission de bande de valence.

Le STM révèle une surface ordonnée 2x1.

La photoémission de bande de valence révèle la disparition de l'état électronique de surface qui était dû aux liaisons pendantes du silicium de surface.

D'autres techniques permettraient d'obtenir la passivation de la surface de SiC par l'hydrogène, en particulier des techniques chimiques ex situ.

En fait, toute méthode permettant d'obtenir une surface 2x1 ordonnée à l'échelle atomique et 30 saturée d'hydrogène doit conduire à la passivation de la surface.

10

15

20

25

30

On explique maintenant un troisième exemple du procédé objet de l'invention et, pour cet exemple, on se réfèrera au document suivant :

[7] Demande internationale n° PCT/FR99/02979, n° de publication internationale WO 00/32853, intitulée « Couche monoatomique et monocristalline de grande taille, en carbone de type diamant, et procédé de fabrication de cette couche », invention de V. Derycke, G. Dujardin, A. Mayne et P. Soukiassian.

Selon le procédé décrit dans ce document [7], on forme un substrat monocristallin 2 (figure) en SiC terminé par un plan atomique de carbone S selon une reconstruction c(2x2), ce plan étant un plan de dimères carbone-carbone 4 de configuration sp, et l'on effectue au moins un recuit de ce substrat, ce recuit étant apte à transformer le plan de dimères carbone-carbone 4 de configuration sp en un plan de dimères carbone-carbone 6 de configuration sp³ formant ainsi une couche monoatomique et monocristalline de carbone de type diamant.

Selon l'exemple considéré de l'invention, tout en effectuant ce ou ces recuits, on expose la surface S du substrat 2 (plan atomique de carbone) à de l'hydrogène moléculaire ou atomique.

L'interaction de l'hydrogène avec cette surface terminée carbone de type sp favorise la transition sp³ de type diamant car les atomes d'hydrogène fragilisent et cassent les triples liaisons C=C de type sp, ce qui favorise la formation de dimères de carbone avec simples liaisons C-C de type sp³ de type diamant.

WO 02/086202 PCT/FR02/01323

5

15

Pour favoriser la transition sp³ de type diamant, on peut utiliser, au lieu de l'hydrogène, des molécules contenant de l'hydrogène, des métaux (par exemple des métaux alcalins ou des métaux de transition) ou d'autres molécules organiques ou inorganiques permettant d'obtenir cette transition.

20

30

#### REVENDICATIONS

- 1. Procédé de traitement de la surface d'un matériau semiconducteur, en vue de mettre cette surface dans un état électrique prédéfini, le matériau semiconducteur étant de préférence monocristallin, ce procédé étant caractérisé en ce que :
- on prépare la surface du matériau semiconducteur pour que cette surface présente, à l'échelle atomique, une organisation contrôlée, et
- on combine la surface ainsi préparée à une matière choisie parmi l'hydrogène, des molécules contenant de l'hydrogène, des métaux, des molécules organiques et des molécules inorganiques,
- la préparation et la combinaison de la surface à la 15 matière coopérant pour obtenir l'état électrique prédéfini de la surface.
  - 2. Procédé selon la revendication 1, la matière étant l'hydrogène, l'état électrique prédéfini étant un état conducteur, ce procédé permettant la métallisation de la surface du matériau semiconducteur, dans lequel
  - on prépare cette surface de façon que cette surface possède des liaisons pendantes, capables d'adsorber des atomes d'hydrogène, et
- 25 on hydrogène la surface ainsi préparée, de manière à métalliser cette surface.
  - 3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel, pour hydrogéner la surface ainsi préparée, on expose directement cette surface à de l'hydrogène à l'état atomique, jusqu'à saturation.

- 4. Procédé selon la revendication 2, dans lequel, pour hydrogéner la surface ainsi préparée, on utilise une technique chimique d'hydrogénation ex situ.
- 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel le matériau semiconducteur est le carbure de silicium.
- 6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le carbure de silicium a une structure cubique et la surface du carbure de silicium est préparée de 10 façon à présenter, à l'échelle atomique, une organisation contrôlée de symétrie 3x2, puis cette surface est exposée à l'hydrogène atomique jusqu'à saturation.
- 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, dans lequel le carbure de silicium est maintenu à une température comprise dans l'intervalle allant de la température ambiante à 900°C, en particulier 300°C, lors de l'hydrogénation de la surface du carbure de silicium.
- 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, dans lequel l'hydrogène est l'isotope <sup>1</sup>H ou l'isotope <sup>2</sup>H ou un mélange de ceux-ci.
- 9. Procédé selon la revendication 1, la matière étant l'hydrogène, l'état électrique prédéfini 25 étant un état isolant et le matériau semiconducteur étant le carbure de silicium cubique, ce procédé permettant la passivation de la surface du carbure de silicium cubique, dans lequel
- on prépare cette surface de façon que 30 cette surface présente, à l'échelle atomique, une organisation contrôlée de symétrie c(4x2), et

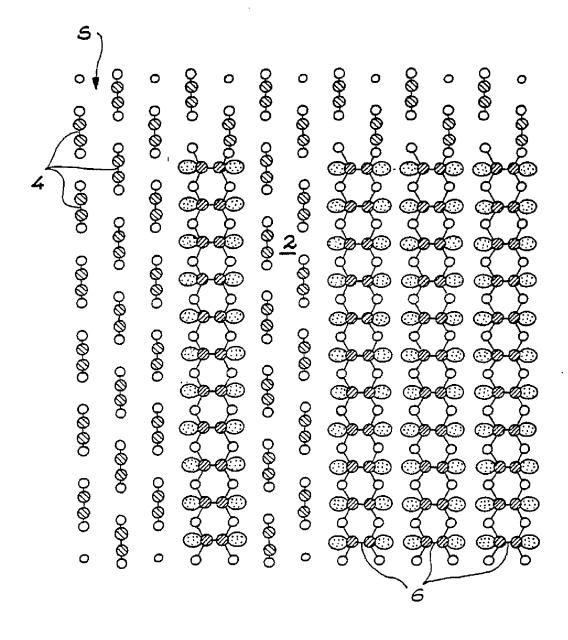
WO 02/086202 PCT/FR02/01323

18

- on traite la surface ainsi préparée pour obtenir une surface 2x1 ordonnée à l'échelle atomique et saturée d'hydrogène.
- 10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel, pour obtenir la surface 2x1 ordonnée à l'échelle atomique et saturée d'hydrogène, on expose la surface présentant, à l'échelle atomique, l'organisation contrôlée de symétrie c(4x2), à de l'hydrogène moléculaire, jusqu'à saturation, tout en maintenant le carbure de silicium à la température ambiante.
  - 11. Procédé selon la revendication 1, l'état électrique prédéfini étant un état semiconducteur et le matériau semiconducteur étant un substrat monocristallin de carbure de silicium terminé par un plan atomique de carbone de configuration sp, constituant la surface du matériau, dans lequel on transforme ce plan en un plan atomique de carbone de configuration sp³, de type diamant, tout en exposant la surface à la matière, afin de favoriser cette transformation.
    - 12. Surface (S) du matériau semiconducteur, obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

15

20



#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 02/01323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C30B29/36 C30E C30B33/00 H01L21/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C30B H01L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) PAJ, EPO-Internal C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages X US 5 363 800 A (LARKIN DAVID J ET AL) 1,12 15 November 1994 (1994-11-15) column 7, line 18 - line 51 1,2,5,12 Α PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 November 1997 (1997-11-28) & JP 09 181355 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 11 July 1997 (1997-07-11) abstract 1-12 FR 2 786 794 A (COMMISSARIAT ENERGIE A ATOMIQUE) 9 June 2000 (2000-06-09) the whole document & WO 00 32853 A (CEA) Α 8 June 2000 (2000-06-08) cited in the application -/--Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents : "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention ffing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention connection of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 02/09/2002 26 August 2002 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016 Cook, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 02/01323

C.(Continue	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	PCT/FR 02/01323
Category *	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Polyment to state to
	,	Relevant to claim No.
A A .	FR 2 757 183 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 19 June 1998 (1998-06-19) claim 7 & WO 98 27578 A (CEA) 25 June 1998 (1998-06-25) cited in the application	1,2,5,12
A	SEMOND F ET AL: "ATOMIC STRUCTURE OF THE BETA-SIC(100)-(3X2)SURFACE" PHYSICAL REVIEW LETTERS, NEW YORK,NY, US, vol. 77, no. 10, 2 September 1996 (1996-09-02), pages 2013-2016, XP000647083 ISSN: 0031-9007 cited in the application	
Α	SHEN T-C ET AL: "ATOMIC-SCALE DESORPTION THROUGH ELECTRONIC AND VIBRATIONAL EXCITATION MECHANISMS"  SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE, US, vol. 268, no. 5217, 16 June 1995 (1995-06-16), pages 1590-1592, XP000647904 ISSN: 0036-8075 cited in the application	
	confinuation of second sheet) (July 1993)	

page 2 of 2 -

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/FR 02/01323

Patent doc		Publication date		Patent family member(s)	_	Publication date
US 53638	300 A	15-11-1994	AU WO	2250392 9222922		12-01-1993 23-12-1992
JP 0918	1355 A	11-07-1997	NONE			
FR 2786	794 A	09-06-2000	FR EP WO	2786794 1137826 0032853	A1	09-06-2000 04-10-2001 08-06-2000
FR 2757	183 A	19-06-1998	FR EP WO JP US	2757183 0944916 9827578 2001506806 6274234	A1 A1 T	19-06-1998 29-09-1999 25-06-1998 22-05-2001 14-08-2001

`...

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Designed Internationale No PCT/FR 02/01323

			CI/FR 02/01323
A. CLASSE CIB 7	EMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE C30B29/36 C30B33/00 H01L21/0	2	
	assification internationale des brevels (CIB) ou à la fois selon la classif	ication nationale et la CIB	
	NES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
CIB 7	atlon minimale consultée (système de classification suivi des symboles C30B H01L	de classemen!)	
	tion consultée autre que la documentation minimale dans la mésure o		
	nnées électronique consultée au cours de la recherche internationale PO-Internal	(nom de la base de donnée	s, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication	des passages pertinents	no. des revendications visées
χ	US 5 363 800 A (LARKIN DAVID J E 15 novembre 1994 (1994-11-15) colonne 7, ligne 18 - ligne 51	T AL)	1,12
А	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 novembre 1997 (1997-11-28) & JP 09 181355 A (MATSUSHITA ELECTO LTD), 11 juillet 1997 (1997-07-abrégé	FRIC IND -11)	1,2,5,12
A	FR 2 786 794 A (COMMISSARIAT ENERGATOMIQUE) 9 juin 2000 (2000-06-09) le document en entier & WO 00 32853 A (CEA) 8 juin 2000 (2000-06-08) cité dans la demande		1-12
	<del>-</del> /	/ <u></u>	
χ Voir I	a suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de	families de brevets sont indiqués en annexe
° Catégorles	spéciales de documents cités:	f document ultérieur public	é après la date de dépôt international ou la
conside	nt définissant l'état général de la technique, non érré comme particulièrement pertinent nt antérieur, mais mibilé à la cisto de dépôt international	date de prorite et n'app technique pertinent, ma ou la théorie constituen	oarienenant pas à l'état de la als cité pour comprendre le principe It la base de l'invention
ou apré	es cette date  nt pouvant jeter un doute sur une revendication de	etre consideree comme	ent pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut a nouvelle ou comme impliquant une activité
рлогле		inventive par rapport at document narticulièreme	l document considéré isolément at pertinent: l'invention revendiquée
"O" docume	ent se référant à une divulgation orale, à un usage, à position ou tous autres moyens	ne peut être considéres lorsque le document es	e comme impliquant une activité inventive it associé à un ou plusieurs autres ature, cette combinaison étant évidente
P* documer postérie	nt publié avant la date de dépôt international, mais eurement à la date de priorité revendiquée	pour une personne du i	
Date à laque	lle la recherche internationale a été effectivement achevée		ésent rapport de recherche internationale
	5 août 2002	02/09/2002	
Nom et adres	sse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2	Fonctionnaire autorisé	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cook, S	

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxieme teutille) (juillet 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 02/01323

	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
A A	FR 2 757 183 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 19 juin 1998 (1998-06-19) revendication 7 & WO 98 27578 A (CEA) 25 juin 1998 (1998-06-25) cité dans la demande	1,2,5,12
A	SEMOND F ET AL: "ATOMIC STRUCTURE OF THE BETA-SIC(100)-(3X2)SURFACE" PHYSICAL REVIEW LETTERS, NEW YORK,NY, US, vol. 77, no. 10, 2 septembre 1996 (1.96-09-02), pages 2013-2016, XP000647083 ISSN: 0031-9007 cité dans la demande	
A	SHEN T-C ET AL: "ATOMIC-SCALE DESORPTION THROUGH ELECTRONIC AND VIBRATIONAL EXCITATION MECHANISMS" SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE,, US, vol. 268, no. 5217, 16 juin 1995 (1995-06-16), pages 1590-1592, XP000647904 ISSN: 0036-8075 cité dans la demande	

1

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de families de brevets

Demande Internationale No PCT/FR 02/01323

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication	
US 5363800	. A	15-11-1994	AU WO	2250392 A 9222922 A2	12-01-1993 23-12-1992	
JP 09181355	A	11-07-1997	AUCUN			
FR 2786794	A	09-06-2000	FR EP WO	2786794 A1 1137826 A1 0032853 A1	09-06-2000 04-10-2001 08-06-2000	
FR 2757183	A	19-06-1998	FR EP WO JP US	2757183 A1 0944916 A1 9827578 A1 2001506806 T 6274234 B1	19-06-1998 29-09-1999 25-06-1998 22-05-2001 14-08-2001	

Formulaire PCT/ISA/210 (annexo familles de brevets) (juillet 1992)